

# CuNiSnTi 钎料钎焊立方氮化硼界面产物分析

王毅<sup>1</sup>, 阮野<sup>1</sup>, 董文<sup>1</sup>, 雷凯<sup>2</sup>

(1. 长春工程学院 机电学院, 长春 130012; 2. 一汽轿车股份有限公司, 长春 130012)

**摘要:** 采用扫描电镜、能谱仪、微区X射线衍射仪研究了CuNiSnTi活性钎料钎焊立方氮化硼(c-BN)界面产物的微观结构和形成机理,并运用动力学分析了界面反应产物的生长过程及反应激活能。结果表明,钎焊过程中CuNiSnTi钎料对c-BN具有良好的润湿性,钎料与c-BN发生化学反应,实现c-BN与钢基体的可靠连接;钎料与c-BN界面处生成Ti-N和Ti-B化合物新相,形成了钎料/TiN/TiB/TiB<sub>2</sub>/c-BN的结构形式;在钎焊温度1323~1398 K,保温时间5~20 min之间依据抛物线生长法则指出界面处产生的化学反应和原子间的相互扩散是促使界面反应层形成与生长的主要因素及形成机理。

**关键词:** CuNiSnTi钎料; 钎焊; 立方氮化硼; 界面产物

中图分类号: TG 425 文献标识码: A 文章编号: 0253-360X(2015)08-0071-04

## 0 序言

立方氮化硼(cubic boron nitride, c-BN)是一种新型超硬材料,具有高硬度、超耐磨、抗高温、耐腐蚀等优越的物理、化学和热稳定性能,在精密加工、石材加工、汽车制造、机械加工、建材、航空航天和新材料加工等领域得到广泛应用<sup>[1-4]</sup>。c-BN与金属的连接,可以充分发挥两种材料各自的优点,大大拓宽了c-BN的应用范围。c-BN的焊接性差,其与金属原子键的结构不同,表现为非常稳定的电子配位,很难被液态金属所润湿,一般焊接材料很难实现c-BN与其它金属的连接<sup>[5,6]</sup>。目前常以银基活性钎料连接c-BN,其制造成本高,工作温度低,钎料的高温性能与c-BN的热稳定性不匹配,不能满足c-BN作为高温耐磨材料要求<sup>[7,8]</sup>。因此采用高温活性钎料,实现c-BN与金属的可靠连接是提高c-BN工作性能和拓宽c-BN应用领域的重要途径。

采用CuNiSnTi活性钎料钎焊c-BN与钢基体,研究c-BN与铜基钎料界面反应层的组织结构特点、产物种类、数量、分布,揭示界面连接机理与反应产物的生长过程。

## 1 试验方法

试验用的c-BN表面无镀膜,粒度为250~300

μm,钢基体材料为45钢。试验采用CuNiSnTi活性钎料在不同钎焊工艺参数下进行钎焊试验,钎料成分如表1所示。经DSC测试CuNiSnTi活性钎料的熔化温度区间为834.6~1000℃,如图1所示。钎焊前将试验材料用丙酮超声波清洗5 min,去离子水冲洗、吹干,并按图2所示进行装配,将装配好的钎焊c-BN颗粒试样放入VQB-10Wd型高真空钎焊炉中进行加热。钎焊过程以20,10,5℃/min的三级递减式变速加热方式,使炉内恒温区平稳缓慢的升至钎焊温度(1323~1398 K),保温5~20 min,冷却至室温,取出试样。

表1 钎料的成分组成(质量分数,%)  
Table 1 Chemical compositions of filler metal

Cu	Ni	Sn	Ti
80	5	5	10

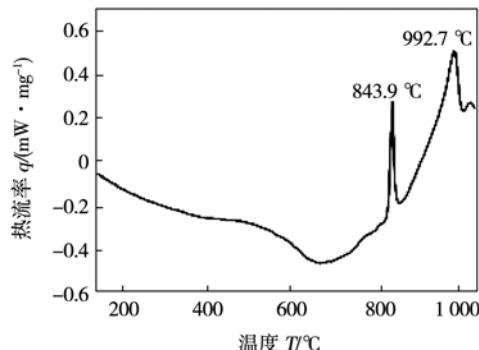


图1 CuNiSnTi钎料的DSC曲线

Fig. 1 Differential scanning calorimetry (DSC) curve of CuNiSnTi filler metal

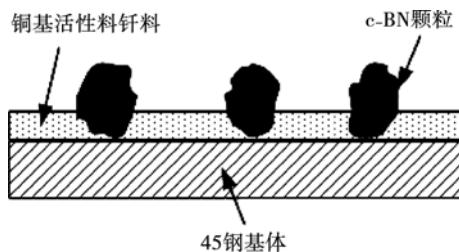


图 2 钎焊 c-BN 颗粒试样示意图

Fig. 2 Diagram of c-BN grains brazed sample

采用 SZX12-OLYPUMS 体式显微镜观察钎焊试样的宏观形貌, 采用日立 S-3400N 型扫描电镜 (SEM) 和能谱仪 (EDAX) 分析钎料与 c-BN 界面的微观结构, 元素分布及腐蚀后反应产物的形貌特征, 测得 5 个反应层厚度并取平均值作为最终厚度. 利用微区 X 射线衍射仪 (D8 Discover with GADDS) 对钎焊试样经深腐蚀后残留在 c-BN 颗粒表面上的反应产物进行物相分析.

## 2 试验结果及分析

### 2.1 CuNiSnTi 钎料钎焊 c-BN 宏观形貌分析

图 3 是钎焊温度为 1 373 K, 保温时间 10 min, CuNiSnTi 活性钎料钎焊 c-BN 与钢基体的表面形貌. 从图 3 可以看出, 钎焊试样表面呈金黄色, 钎料润湿 c-BN, 对 c-BN 表现出良好的润湿性, 表面未见有 c-BN 颗粒脱落.

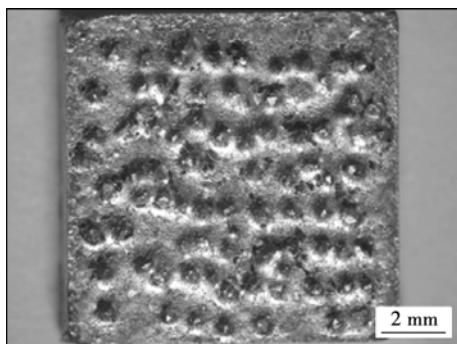


图 3 钎焊试样的宏观形貌

Fig. 3 Macroscopic morphology of brazing sample

### 2.2 CuNiSnTi 钎料钎焊 c-BN 界面微观结构

为深入分析 c-BN 颗粒表面的相结构, 试验采用强酸腐蚀剂对钎焊试样进行腐蚀, 得到 c-BN 颗粒表面的分层结构, 如图 4 所示. c-BN 颗粒表面覆盖多层形貌特征不同的化合物, 外层呈颗粒状, 厚度最大, 中间层呈网状, 内层呈柱状晶.

为进一步研究钎料/c-BN 界面反应产物, 采用

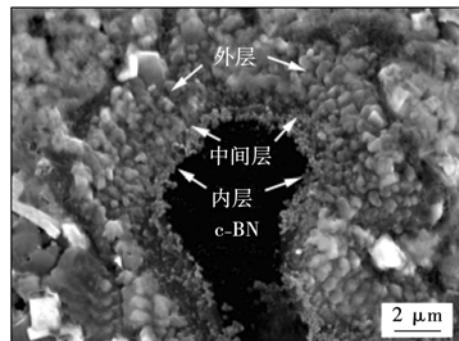
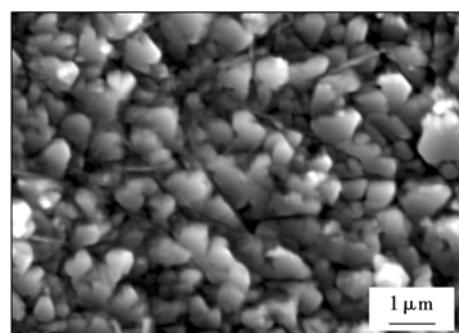


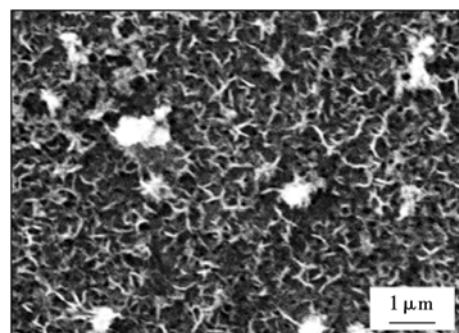
图 4 腐蚀后 c-BN 颗粒表面的分层结构

Fig. 4 Hierarchical structure of the c-BN surface after corrosion

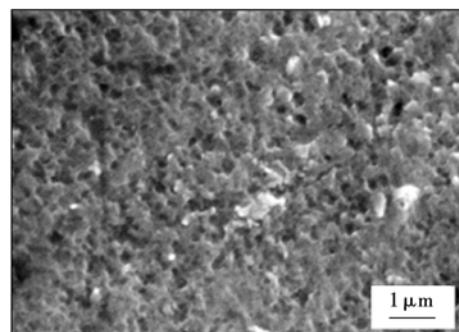
王水对钎焊试样表面深腐蚀, 并对残留在 c-BN 表面上的界面反应产物进行分析. 图 5 为钎料/c-BN 界面



(a) 外层产物



(b) 中间层产物



(c) 内层产物

图 5 钎料/c-BN 界面新生产物的形貌特征

Fig. 5 Morphology of new products in interface between filler metal and c-BN

处各层新生产物的形貌特征。

图6为腐蚀掉最外层反应产物后对应每层新生产物进行的微区X射线衍射分析。界面处新生产物整体呈垂直于c-BN颗粒表面生长,外层产物晶粒较大,呈颗粒状,中间层产物呈网络状,内层产物生长在c-BN表面。最外层钎料腐蚀掉后,X射线衍射结果表明,c-BN表面有TiN,TiB<sub>2</sub>和TiB相。外层产物腐蚀掉后,X射线衍射结果表明,c-BN表面有TiB<sub>2</sub>和TiB相,TiN峰消失。中间层产物腐蚀掉后,X射线衍射结果表明,c-BN表面仅剩下TiB<sub>2</sub>相。因此由c-BN到钎料物相依次为c-BN→TiB<sub>2</sub>→TiB→TiN→钎料。

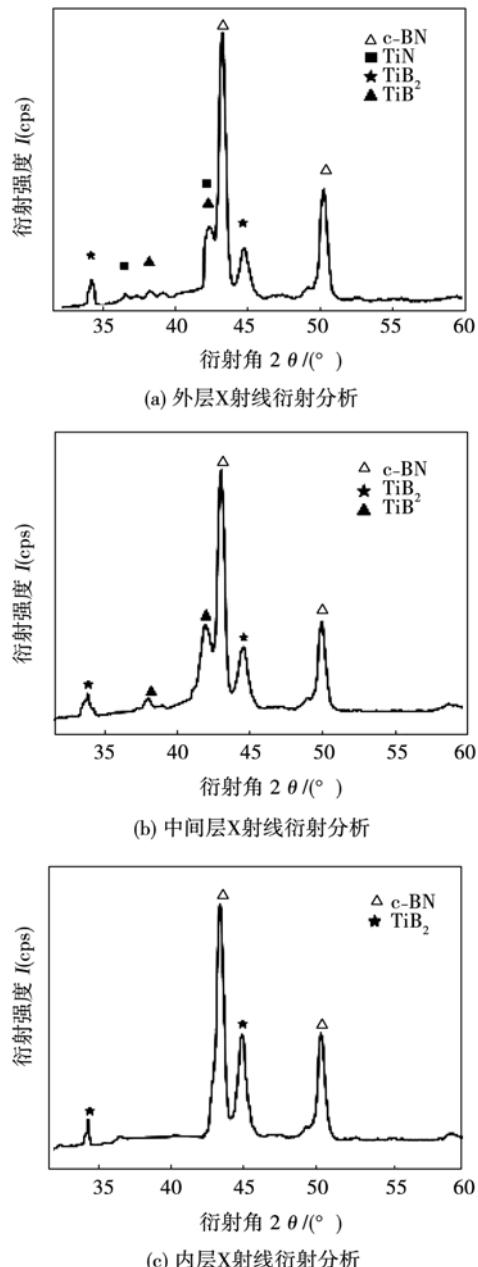


图6 界面新生产物逐层X射线衍射分析

Fig. 6 XRD analyses of new products in interface

### 2.3 钎料/c-BN界面产物的生长动力学分析

CuNiSnTi活性钎料/c-BN界面反应层厚度随原子间相互扩散和反应产物的生长而增厚。图7是钎焊温度为1373 K时,钎料与c-BN界面反应层厚度随保温时间变化曲线。反应层厚度遵循抛物线规律,可描述为

$$x^2 = 2kt + A \quad (1)$$

式中: $x$ 为反应层厚度; $k$ 为反应层生长因子; $t$ 为保温时间; $A$ 为修正系数。根据最小二乘法进行直线回归拟合,得到如图8所示直线,从而确定 $k = 1.05 \mu\text{m}^2/\text{min}$ , $A = -2.56 \mu\text{m}^2$ ,因此CuNiSnTi活性钎料钎焊c-BN界面动力学的生长速率可表示为

$$x^2 = 2.11t - 2.56 \quad (2)$$

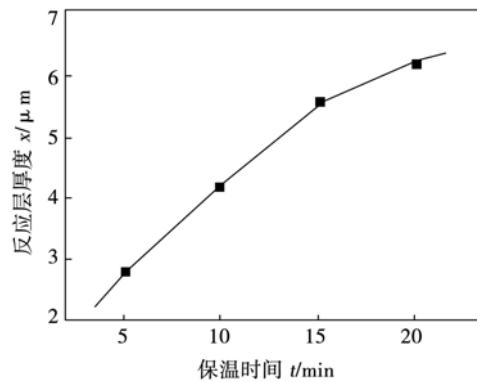


图7 反应层厚度随保温时间变化曲线

Fig. 7 Curve of reaction layer thickness changing with holding time

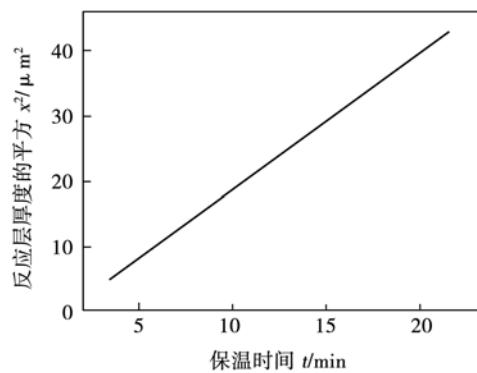


图8 随保温时间变化曲线

Fig. 8 Curve of changing with holding time

根据动力学计算,反应层生长因子 $k$ 可表示为

$$k = k_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad (3)$$

式中: $k_0$ 为标准扩散热力学因子; $Q$ 为扩散激活能; $R$ 为气体常数; $T$ 为钎焊温度<sup>[9]</sup>。图9为CuNiSnTi活性钎料在不同温度下钎焊c-BN界面反应层厚度随

保温时间的变化规律。采用最小二乘法进行线性回归拟合,计算得出不同温度下的反应层生长因子  $k$ ,带入式(3),可得

$$Q = \frac{RT_1 T_2 \ln \left( \frac{k_{T_1}}{k_{T_2}} \right)}{T_1 - T_2} \quad (4)$$

式中: $k_{T_1}$ 表示  $T_1$  温度下的反应层生长因子; $k_{T_2}$ 表示  $T_2$  温度下的反应层生长因子。依据式(4)求得扩散激活能为 210.36 kJ/mol,与 Frage 研究的 N 元素在 TiN 中的扩散激活能  $Q_N^{\text{TiN}} = 217.6 \text{ kJ/mol}$  相近<sup>[10]</sup>,说明 TiN 的生长速度对 CuNiSnTi 活性钎料钎焊 c-BN 形成的界面反应层厚度起决定性作用。活性元素 Ti 与 c-BN 间产生的化学反应与原子间的相互扩散是促使界面反应层形成与生长的主要因素及形成机理。

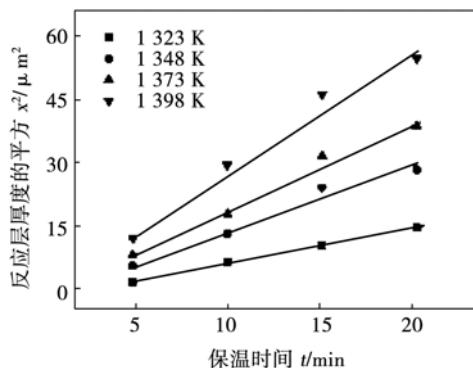


图 9 钎焊温度与保温时间对  $x^2$  的影响

Fig. 9 Effect of brazing temperature and holding time on  $x^2$

### 3 结 论

(1) CuNiSnTi 钎料对 c-BN 有良好的润湿性,钎料与 c-BN 界面处发生化学反应,生成 Ti-N 和 Ti-B 化合物新相,形成了钎料/TiN/TiB/TiB<sub>2</sub>/c-BN 的结构形式,实现钎料与 c-BN 的可靠连接。

(2) 通过动力学分析,揭示了 CuNiSnTi 活性钎料钎焊 c-BN 的界面形成机制与新生产物的生长规律,并指出界面处产生的化学反应和原子间的相互扩散是促使界面反应层形成与生长的主要因素及形成机理。

### 参考文献:

- [1] Ding W F, Xu J H, Chen Z Z, et al. Interface characteristics and fracture behavior of brazed polycrystalline CBN grains using Cu-Sn-Ti alloy [J]. Materials Science and Engineering A, 2013, 559: 629 – 634.
- [2] 丁文峰, 徐九华, 卢金斌, 等. 高温钎焊立方氮化硼界面微观结构[J]. 焊接学报, 2004, 25(5): 29 – 32.  
Ding Wenfeng, Xu Jiuhsua, Lu Jinbin, et al. Microstructure of high temperature brazing cubic boron nitride grits[J]. Transactions of the China Welding Institution, 2004, 25(5): 29 – 32.
- [3] 王毅, 邱小明, 卢广林, 等. 多元铜基活性钎料对 c-BN 的润湿性与微观组织[J]. 焊接学报, 2009, 30(2): 133 – 136.  
Wang Yi, Qiu Xiaoming, Lu Guanglin, et al. Wettability and microstructure of multicomponent Cu-based active filler metal on c-BN[J]. Transactions of the China Welding Institution, 2009, 30 (2): 133 – 136.
- [4] 张志伟, 徐九华, 丁文峰, 等. 铜锡钛合金炉中钎焊立方氮化硼界面微观结构[J]. 焊接学报, 2011, 32(1): 73 – 76.  
Zhang Zhiwei, Xu Jiuhsua, Ding Wenfeng, et al. Interfacial microstructure of cubic boron nitride grains brazed with Cu-Sn-Ti filler alloy in vacuum furnace [J]. Transactions of the China Welding Institution, 2011, 32(1): 73 – 76.
- [5] Zhang J F, Tu R, Goto T. Spark plasma sintering of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-cBN composites facilitated by Ni nanoparticle precipitation on cBN powder by rotary chemical vapor deposition [J]. Journal of the European Ceramics Society, 2011, 31: 2083 – 2087.
- [6] Hotta M, Goto T. Effect of time on microstructure and hardness of  $\beta$ -SiAlON-cubic boron nitride composites during spark plasma sintering [J]. Ceramics International, 2011, 37: 521 – 524.
- [7] Li J K, Liu L, Wu Y T, et al. Microstructure of high temperature Ti-based brazing alloys and wettability on SiC ceramic [J]. Materials and Design, 2009, 30(2): 275 – 279.
- [8] Zhang J, Guo Y L, Naka M, et al. Microstructure and reaction phases in Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> joint brazed with Cu-Pd-Ti filler alloy [J]. Ceramics International, 2008, 34(5): 1159 – 1164.
- [9] Jost W. Diffusion in solids, liquids, gases [M]. New York: Academic Press Incorporated, 1960.
- [10] Frage N, Froumin N, Dariel M P. Wetting of TiC by non-reactive liquid metals [J]. Acta Materialia, 2002, 50(2): 237 – 245.

**作者简介:** 王毅,女,1980年出生,博士,讲师。主要从事先进材料连接方面的研究。发表论文10余篇。Email: wangyi313@yeah.net